

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

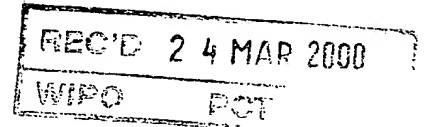
PCT/JP 00/01547

14.03.00

JP00/01547

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 7月23日

EKU

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第209077号

出願人
Applicant(s):

三井化学株式会社
信越化学工業株式会社

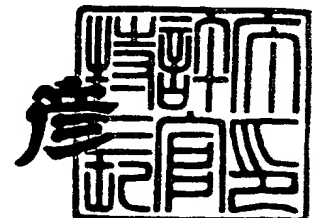
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3008459

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02010-010

【提出日】 平成11年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 白 田 孝

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 菊 地 義 治

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社内

 【氏名】 中 村 勉

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社内

 【氏名】 平 林 佐太央

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社内

 【氏名】 吉 田 武 男

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【包括委任状番号】 9906282

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 架橋可能なゴム組成物およびその用途

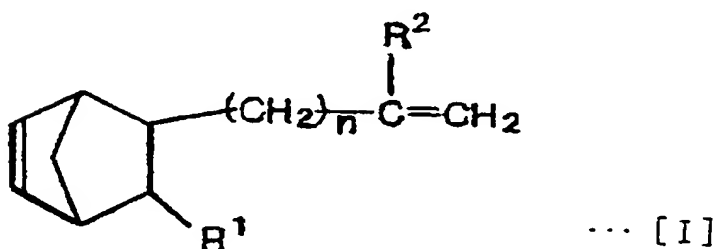
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非共役ポリエンが下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物 (1) から導かれる構成単位と、下記一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ポリエン化合物 (2) から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

Si H 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ Si H 基含有化合物 (B) とからなることを特徴とする架橋可能なゴム組成物；

【化 1】

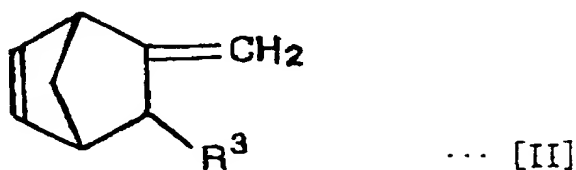


[式中、n は 0 ないし 10 の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、

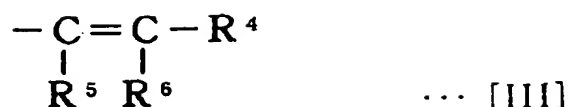
R² は水素原子または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である]、

【化 2】



[式中、R³ は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である]、

【化 3】



【式中、 R^4 は炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基であり、
 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基である】。

【請求項 2】

前記ゴム組成物が、
 エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、
 SiH 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ SiH 基含有化合物（B）と、
 触媒（C）と
 からなることを特徴とする請求項 1 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 3】

前記ゴム組成物が、
 エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、
 SiH 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ SiH 基含有化合物（B）と、
 触媒（C）と、
 反応抑制剤（D）と
 からなることを特徴とする請求項 1 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 4】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）
 が、
 (i) エチレンと炭素原子数 3 ～ 2 0 の α -オレフィンとのモル比（エチレン/
 α -オレフィン）が 4 0 / 6 0 ～ 9 5 / 5 の範囲にあり、
 (ii) ヨウ素価が 0. 5 ～ 5 0 の範囲にあり、
 (iii) 1 3 5℃ のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0. 3 ～ 1 0 d l /
 g の範囲にあり、
 (iv) 動的粘弾性測定器より求めた分岐指数が 5 以上である

ことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 5】

前記触媒（C）が白金系触媒であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 6】

前記ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HB の鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で 22 時間熱処理後の圧縮永久歪み（CS）が 70 % 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 7】

自動車用ウェザーストリップの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 8】

前記自動車用ウェザーストリップが、ドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングループパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプまたはシールカウルトップであることを特徴とする請求項 7 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 9】

自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 10】

前記自動車用ホースが、ブレーキホース、ラジエターホース、ヒーターホースまたはエアークリーナーホースであることを特徴とする請求項 9 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 11】

自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 12】

前記自動車用防振ゴムが、エンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブリー、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションナルダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエターサポーターまたはマフラーハンガーであることを特徴とする請求項 11 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 13】

前記鉄道用防振ゴムが、スラブマット、バラスマットまたは軌道マットであることを特徴とする請求項 11 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 14】

前記産業機械用防振ゴムが、エキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、またはマウントであることを特徴とする請求項 11 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 15】

伝動ベルトまたは搬送用ベルトの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 16】

前記伝動ベルトが、Vベルト、平ベルトまたは歯付きベルトであることを特徴とする請求項 15 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 17】

前記搬送用ベルトが、軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フ

ランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルトまたはVガイド付き搬送用ベルトであることを特著とする請求項 15 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 18】

自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材の製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 19】

前記自動車用カップ・シール材が、マスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、カストカバー、ピストンシール、パッキン、Ｏリングまたはダイヤフラムであることを特徴とする請求項 18 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 20】

前記産業機械用シール材が、コンデンサーパッキン、Ｏリングまたはパッキンであることを特徴とする請求項 18 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 21】

自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体の製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 22】

前記自動車用ウェザーストリップスポンジが、ドアーウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジ、ベンチレーターウェザーストリップスポンジまたはコーナースポンジであることを特徴とする請求項 21 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 23】

前記建築用シールスポンジが、ガスケット、エアータイト、目地材または戸当たり部のシールスポンジであることを特徴とする請求項 21 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 24】

前記他の発泡体が、ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポ

ンジまたはシンシュレーションパイプであることを特徴とする請求項 21 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 25】

被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品および半導電ゴム部品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 26】

OA 機器用ロールまたは工業用ロールの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 27】

前記 OA 機器用ロールが、帯電ロール、転写ロール、現像ロールまたは給紙ロールであることを特徴とする請求項 26 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 28】

前記工業用ロールが、製鉄用ロール、製紙用ロールまたは印刷用電線ロールであることを特徴とする請求項 26 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 29】

土木建築用止水シートの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 30】

家庭用ゴム製品の製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 31】

前記家庭用ゴム製品が、雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラテックスまたはゴルフボールであることを特徴とする請求項 30 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 32】

常温での架橋が可能であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 33】

反応射出成形 (RIM) 用に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のい

れかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 34】

室温架橋ゴム（RTV）用に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 35】

前記室温架橋ゴム（RTV）用のゴム組成物が、建築用シーラントまたは接着剤として用いられることを特徴とする請求項 34 に記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 36】

熱可塑性エラストマーの製造の際に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 37】

エンジニアリングプラスチックの改質に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

【請求項 38】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする自動車用ウェザーストリップ。

【請求項 39】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするホース。

【請求項 40】

前記ホースが、自動車用ホース、送水用ホースまたはガス用ホースであることを特徴とする請求項 39 に記載のホース。

【請求項 41】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする防振ゴム。

【請求項 42】

前記防振ゴムが、自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴムまたは建築用免震ゴムであることを特徴とする請求項 41 に記載の防振ゴム。

【請求項 43】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするベルト。

【請求項 44】

前記ベルトが、伝動ベルトまたは搬送用ベルトであることを特徴とする請求項 43 に記載のベルト。

【請求項 45】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシール材。

【請求項 46】

前記シール材が、自動車用カップ・シール材または産業機械用シール材であることを特徴とする請求項 45 に記載のシール材。

【請求項 47】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする発泡体。

【請求項 48】

前記発泡体が、自動車用ウェザーストリップスポンジまたは建築用シールスポンジであることを特徴とする請求項 47 に記載の発泡体。

【請求項 49】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなる被覆材で被覆されていることを特徴とする被覆電線。

【請求項 50】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電線ジョイント。

【請求項 51】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする電気絶縁部品。

【請求項 52】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴と

する半導電ゴム部品。

【請求項 53】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする O A 機器用ロール。

【請求項 54】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする工業用ロール。

【請求項 55】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする土木建築用止水シート。

【請求項 56】

請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする家庭用ゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、架橋（加硫）可能なゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、架橋速度が速く生産性に優れ、H A V（ホットエアー加硫槽）、U H F（極超短波電磁波）などの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、摩耗性、接着性、老化後の耐油性などの特性に優れる、架橋可能なゴム組成物およびその用途に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

E P D M などのエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、一般に、耐候性、耐熱性、耐オゾン性に優れており、自動車用工業部品、工業用ゴム製品、電気絶縁材、土木建築用材、ゴム引き布などに用いられている。

【0003】

従来のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムは、

シリコーンゴムなどに比べて耐圧縮永久歪み性が劣るという欠点がある。

この欠点を解決する方法としてイオウ加硫からパーオキサイド架橋にするとの方法は効果的であるが、この方法では、HAV（ホットエアー加硫槽）、UHF（極超短波電磁波）などの熱空気架橋をする場合、ゴム表面が架橋しない、あるいは崩壊（デグラデーション）を起こし耐傷付き性が著しく劣るという欠点がある。この原因は、パーオキサイドが架橋に関与せずゴム表面が酸素と触れることで崩壊が進むためであり、酸素を遮断するスチーム架橋、被鉛架橋などで架橋させればゴム表面の耐傷付き性は改良されるものの、生産コストの面で不利となる。

【0004】

また特開平4-154855号公報には、HAVで熱空気架橋可能なEPDM/SiH/Pt系化合物からなるオレフィン系ゴム組成物が開示されているが、このゴム組成物の耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性は十分に満足するものではなかった。

【0005】

また、特開平7-33924号公報には、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムに、少なくとも1つの反応性基を有するポリシロキサンを添加してなるゴム組成物をパーオキサイド架橋することにより、熱空気架橋が可能で、耐傷付き性に優れたゴムを得ることができると記載されている。

【0006】

しかしながら、本願発明者らは、この公報に記載されている発明を追試し、その結果、上記ゴム組成物にパーオキサイドを添加することにより架橋効率が高くなってはいるものの、パーオキサイドラジカルがシロキサンの付加反応を起こさせると同時に、ポリマーラジカルを発生させるため、架橋後のゴム製品表面の耐傷付き性は実用に耐えうるものではないことを確認している。

【0007】

また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムからなるゴム組成物の用途によっては、耐圧縮永久歪み性、耐傷付き性のほかに、ゴムとの接着性、金属との接着性あるいは熱老化後に軟化劣化しない、すなわち老



化後（環境劣化後）の耐油性に優れていることが要求される。

【0008】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムからなるゴム組成物の用途には、このゴム組成物の成形体を、架橋したゴムや金属などと接着して使用される部品が多くあり、接着性は重要な特性である。たとえば自動車用ウェザーストリップ材は、押出成形された未加硫ゴムをHAVやUHFなどの連続加硫槽で加硫し、加硫したゴムを切断し、接着することにより通常は製造されている。したがって、接着強度の低いゴムは自動車装着時などに破断してしまうなどの問題が起こることがある。また、建築用ガスケットや自動車ウェザーストリップ材のなかには、異なったゴム組成物を共押出し、架橋反応を利用して接着することにより製造するものもある。

【0009】

一方、環境劣化後に架橋度が低下するような軟化劣化型のゴムは、架橋度の低下とともに耐油性が悪化する。

したがって、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋することができ、さらに耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、接着性、環境劣化後の耐油性に優れるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物の出現が望まれている。

【0010】

そこで、本願発明者らは、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物について鋭意研究し、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（B）、および必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）からなるゴム組成物は、生産コストに優れる熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋でき、しかも耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、接着性および劣化後の耐油性に優れる成形体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって

、架橋速度が速く生産性に優れ、熱空気架橋（HAV、UHFなど）で架橋することが可能であり、しかも耐傷付き性、耐圧縮永久歪み性、接着性および劣化後の耐油性に優れる架橋ゴム成形体を調製することができる、架橋可能なゴム組成物およびその成形体からなる用途を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】

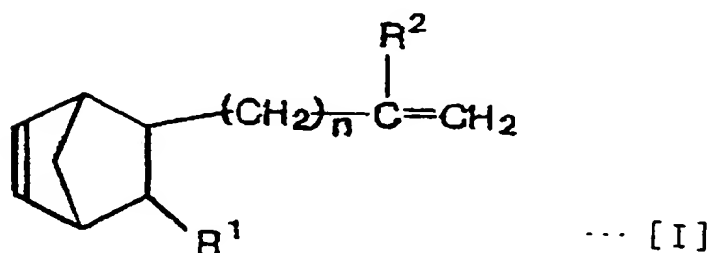
本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、

非共役ポリエンが下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物（1）から導かれる構成単位と、下記一般式〔III〕で表わされる基を含有する非共役ポリエン化合物（2）から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、

SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（B）とからなることを特徴としている。

【0013】

【化4】



【0014】

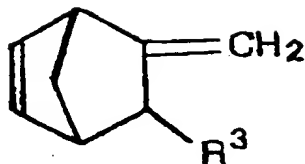
〔式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R² は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。〕

【0015】

【化 5】



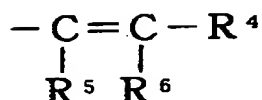
... [II]

【0016】

【式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である。】

【0017】

【化 6】



... [III]

【0018】

【式中、 R^4 は炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、

R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である。】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）および SiH 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ SiH 基含有化合物（B）の他に、必要に応じて触媒（C）、さらには反応抑制剤（D）を含有させることができる。

【0019】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、

- (i) エチレンと炭素原子数 3～20 の α -オレフィンとのモル比（エチレン/ α -オレフィン）が 40/60～95/5 の範囲にあり、
- (ii) ヨウ素価が 0.5～50 の範囲にあり、
- (iii) 135℃ のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.3～1.0 dl/g の範囲にあり、

(iv) 動的粘弾性測定器より求めた分岐指数が5以上である。

【0020】

中でも、前記 (i)、(ii)、(iii) および (iv) の物性の他に、

(v) GPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) が3~100であり、

(vi) 該エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 (ν) が 1.5×10^{20} 個/cm³ 以上である

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が好ましく、中でも、前記 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v) および (vi) の物性の他に、

(vii) 100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 0.4×10^6 dyn/cm² を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_1$ とずり応力 2.4×10^6 dyn/cm² を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_2$ との比 $\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1$ と、前記有効網目鎖密度 (ν) との比が、一般式 [IV]

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log}(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots [IV]$$

で表わされる関係を満足するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) がより好ましい。

【0021】

前記 (i) ~ (vii) の物性を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、たとえば下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒を用い、重合温度30~60℃、重合圧力4~12 kgf/cm²、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2の条件で、エチレン、 α -オレフィン、前記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物、および前記一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ポリエンを共重合することにより得られる。

(H) $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1~3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム

化合物、または VX_4 (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

(I) $R'_mAlX'_{3-m}$ (R' は炭化水素基であり、 X' はハロゲン原子であり、 m は 1 ~ 3 の整数である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0022】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のソックスレー抽出(溶媒: 沸騰キシレン、抽出時間: 3時間、メッシュ: 325)後の不溶解分が1%以下であることが好ましい。

【0023】

前記触媒(C)としては、白金系触媒が好ましく用いられる。

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、

自動車用ウェザーストリップ; 自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース; 自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム; 伝動ベルト、搬送用ベルト; 自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材; 自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体; 被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品; OA機器用ロール、工業用ロール; 家庭用ゴム製品; 土木建築用止水シート; 建材シーラントなどの製造の際に好適に用いられる。

【0024】

前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)を含有してなる、本発明に係るゴム組成物は、常温での架橋が可能で室温架橋ゴム(RTV)用に好適に用いることができるし、また、反応射出成形(RIM)用に好適に用いられる。また、水架橋ゴムの原料に用いることができる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、熱可塑性樹脂の改質やエンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0025】

本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース(自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース)、防振ゴム(自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム)、ベルト(伝動ベルト、搬送用ベルト)、シ

ール材（自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材）、発泡体（自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体）、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シートおよび家庭用ゴム製品は、本発明に係る架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

【0026】

なお、明細書中の「架橋ゴム成形体」の語は、非発泡体のみを指す場合と、非発泡体と発泡体の両方を指す場合がある。

【0027】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る架橋可能なゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

【0028】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（B）、および必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）から構成されている。

【0029】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物としては、ゴム組成物をシート状に成形した後熱風架橋して得られる架橋ゴムシートが、HBの鉛筆による鉛筆硬度試験で表面に傷が全く付かず、かつ、150℃で22時間熱処理後の圧縮永久歪み（CS）が70%以下であることが好ましい。

【0030】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、エチレンと、炭素原子数3～20の α -オレフィンと、非共役ポリエンとして特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物（1）および他の特定の非共役ポリエン化合物（2）とのランダム共重合体である。

【0031】

このような炭素原子数 3～20 の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数 3～10 の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

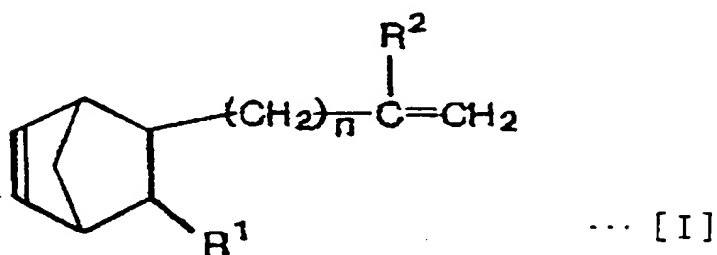
【0032】

これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンのうち、特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物(1)は、下記の一般式 [I] または [II] で表わされ、他の特定の非共役ポリエン化合物(2)は、下記の一般式 [III] で表わされる基を含有している。

【0033】

【化7】



【0034】

一般式 [I] において、n は 0 ないし 10 の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、

R^1 の炭素原子数 1～10 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、

ル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

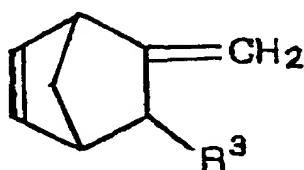
【0035】

R^2 は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基である。

R^2 の炭素原子数 1～5 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数 1～5 のアルキル基が挙げられる。

【0036】

【化 8】



... [II]

【0037】

一般式 [II] において、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である。

R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

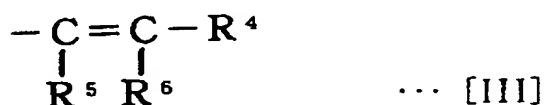
【0038】

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物 (1) としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-2- プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(2-エチル-3- ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-メチル-5- ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-エチル-4- ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2- ノルボル

ネン、5- (2-メチル-6- ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2-ジメチル-5-ヘキセシル) -2- ノルボルネン、5- (5-エチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0039】

【化9】



【0040】

一般式 [III] において、 R^4 は炭素原子数1～10のアルキル基であり、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^4 、 R^5 、 R^6 の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【0041】

上記一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ポリエン (2) としては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン

、6-メチル-1,6- ノナジエン、7-メチル-1,6- ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6- ノナジエン、6-メチル-1,6- デカジエン、7-メチル-1,6- デカジエン、6-メチル-1,6- ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2- ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2- ノルボルネン、5-ビニリデン-2- ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2- ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-エチリデン-3- イソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-プロペニル-2,2- ノルボルナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7- ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8- デカトリエン等のトリエンなどが挙げられる。上記ノルボルネン化合物（1）のほかに、これらの化合物を併用すると、接着性および環境劣化後の耐油性が向上する。

【0042】

上記のような諸成分からなるエチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、以下のような特性を有している。

（i）エチレンと炭素原子数3～20の α - オレフィンとのモル比（エチレン/ α - オレフィン）

エチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、（a）エチレンで導かれる単位と（b）炭素原子数3～20の α - オレフィン（以下単に α - オレフィンということがある）から導かれる単位とを、40/60～95/5、好ましくは50/50～90/10、好ましくは55/45～85/15、特に好ましくは60/40～80/20のモル比〔（a）/（b）〕で含有している。

【0043】

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

（ii）ヨウ素価

エチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）のヨ

ヨウ素価は、0.5～50 (g/100g)、好ましくは0.8～40 (g/100g)、さらに好ましくは1～30 (g/100g)、特に好ましくは1.5～25 (g/100g)である。

【0044】

一般式 [I]、[II] で表わされる非共役ポリエンに由来するヨウ素価 (x) と一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ポリエンに由来するヨウ素価 (y) との比率 (x) / (y) は 1/50～50/1、好ましくは 1/30～30/1、さらに好ましくは 1/10～10/1、特に好ましくは 1/5～5/1、特に好ましくは 2/1～1/2 であることが好ましい。

【0045】

(x) / (y) が 1/50 より小さくなると、架橋度が小さくなり耐圧縮永久歪み性などの物性が低下し、また長鎖分岐数が減少するので流動性が悪くなり、その結果加工性も悪くなる。一方、(x) / (y) が 50/1 より大きいと、接着性および老化後の耐油性が悪くなる。

【0046】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が 50 を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.3～10 dl/g、好ましくは 0.5～8 dl/g、さらに好ましくは 0.7～6 dl/g、特に好ましくは 0.8～5 dl/g であることが望ましい。

【0047】

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(iv) 動的粘弾性測定器より求めた分岐指数

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の動

的粘弾性測定器より求めた分岐指数は5以上、好ましくは7以上、さらに好ましくは9以上、特に好ましくは10以上である。この分岐指数の値が5より小さいと、高ずり速度領域での粘度が高くなり、流動性が悪化するため、ロール加工性および押出加工性が悪くなる。

【0048】

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体(A)は、上記(i)~(iv)の物性の他に、下記の(v)~(vii)の物性を有していることが好ましい。

(v) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のGPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n)は、2~200、好ましくは2.5~150、さらに好ましくは3~120、特に好ましくは5~100である。

【0049】

この分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vi) 有効網目鎖密度(ν) [架橋密度の指標]

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度(ν)が 1.5×10^{20} 個/cm³以上、好ましくは 1.8×10^{20} 個/cm³以上、さらに好ましくは 2.0×10^{20} 個/cm³以上である。

【0050】

この有効網目鎖密度(ν)が 1.5×10^{20} 個/cm³以上であると、耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(vii) $\text{Log}(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 0.4×10^6 dyn/cm²を示すときのずり速度 γ_1 とずり応力 2.4×10^6 dyn/cm²を示すときのずり速度 γ_2 との比 γ_2/γ_1 と、前記有効網目鎖密度(ν)と

の比が、

一般式 [IV]

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log} (r_2 / r_1) / v \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad \dots [IV]$$

で表わされる関係を満足している。

【0051】

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、 $\text{Log} (r_2 / r_1)$ と有効網目鎖密度 (v) との比 $[\text{Log} (r_2 / r_1) / v]$ が $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$ 、好ましくは $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$ 、さらに好ましくは $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$ である。

【0052】

この比 $[\text{Log} (r_2 / r_1) / v]$ が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

【0053】

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 、特に $30 \sim 59^\circ\text{C}$ 、重合圧力 $4 \sim 12 \text{ kg f / cm}^2$ 、特に $5 \sim 8 \text{ kg f / cm}^2$ 、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン / エチレン) $0.01 \sim 0.2$ の条件で、エチレンと、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物と、上記一般式 [III] で表わされる基を含有する非共役ジエンとをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H) $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、 n は 0 または $1 \sim 3$ の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0054】

上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 $VO(OR)^aX^b$ または $V(OR)^cX^d$ (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げる事ができる。

【0055】

より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-iso-C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

(I) $R'_mAlX'_{3-m}$ (R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1~3の整数である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0056】

上記有機アルミニウム化合物(I)としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{1}_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン

化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0057】

本発明において、上記化合物（H）のうち、 VOCl_3 で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ のブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られるので好ましい。

【0058】

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

【0059】

また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、極性モノマーたとえば不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）でグラフト変性されていてもよい。

【0060】

このような不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などが挙げられる。

【0061】

不飽和カルボンの酸無水物としては、具体的には、無水マレイン酸、無水イタ

コン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、ビスクロ (2,2,1) ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、無水マレイン酸が好ましい。

【0062】

不飽和カルボン酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ (2,2,1) ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0063】

上記の不飽和カルボン酸等のグラフト変性剤（グラフトモノマー）は、それぞれ単独または2種以上の組み合わせで使用されるが、何れの場合も前述したグラフト変性前のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム100g当たり、0.1モル以下のグラフト量にするのがよい。

【0064】

上記のようなグラフト量が上記範囲にあるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を用いると、耐寒性に優れた架橋ゴム成形体を提供し得る、流動性（成形加工性）に優れたゴム組成物が得られる。

【0065】

グラフト変性したエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、前述した未変性のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、ラジカル開始剤の存在下に反応させることにより得ることができる。

【0066】

このグラフト反応は溶液に行なうこともできるし、溶融状態で行なってもよい。溶融状態でグラフト反応を行なう場合には、押出機の中で連続的行なうことが最も効率的であり、好ましい。

【0067】

グラフト反応に使用されるラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルパ

ーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン等のジアルキルパーオキサイド類；

t-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシフタレート等のパーオキシエステル類；

ジシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；

およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも半減期1分を与える温度が130～200℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物が好ましい。

【0068】

また、不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）以外の極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

【0069】

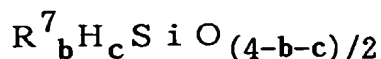
SiH基含有化合物(B)

本発明で用いられるSiH基含有化合物(B)は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と反応し、架橋剤として作用する。このSiH基含有化合物(B)は、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物などでも使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の

ケイ素原子に直結した水素原子、すなわち SiH 基を含んでいることが必要である。

【0070】

このような SiH 基含有化合物 (B) としては、通常、下記の一般組成式



で表わされる化合物を使用することができる。

【0071】

上記一般組成式において、 R^7 は、脂肪族不飽和結合を除く、炭素原子数 1 ~ 10、特に炭素原子数 1 ~ 8 の置換または非置換の 1 価炭化水素基であり、このような 1 価炭化水素基としては、前記一般式 [I] の R^1 に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基たとえばトリフロロプロピル基を例示することができる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0072】

また、 b は、 $0 \leq b < 3$ 、好ましくは $0.6 < b < 2$ 、特に好ましくは $1.5 \leq b \leq 2$ であり、 c は、 $0 < c \leq 3$ 、好ましくは $0.002 \leq c < 2$ 、特に好ましくは $0.01 \leq c \leq 1$ であり、かつ、 $b + c$ は、 $0 < b + c \leq 3$ 、好ましくは $1.5 < b + c \leq 2.7$ である。

【0073】

この SiH 基含有化合物 (B) は、1 分子中のケイ素原子数が好ましくは 2 ~ 1000 個、特に好ましくは 2 ~ 300 個、最も好ましくは 4 ~ 200 個のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的には、

1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；

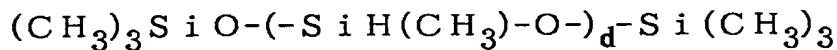
分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェ

ンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチル
 ハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロ
 キシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロ
 キシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイド
 ロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン
 共重合体、 $R^7_2(H)SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなり、任意に $R^7_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^7_2SiO_{2/2}$ 単位、 $R^7(H)SiO_{2/2}$ 単位、 $(H)SiO_{3/2}$ または $R^7SiO_{3/2}$ 単位を含み得るシリコンレジンなどを挙げることができる。

【0074】

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン
 としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一
 部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で
 置換した化合物などが挙げられる。

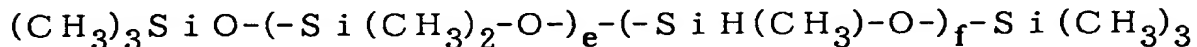
【0075】



[式中の d は 2 以上の整数である。]

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロ
 ジェンシロキサン共重合体としては、下式で示される化合物、さらには下式にお
 いてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロ
 ロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

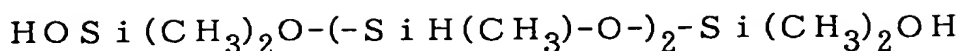
【0076】



[式中の e は 1 以上の整数であり、f は 2 以上の整数である。]

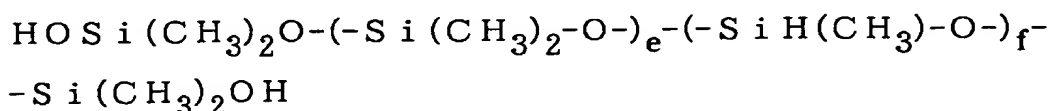
分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては
 、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または
 全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した
 化合物などが挙げられる。

【0077】



分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

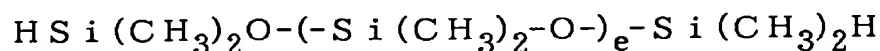
【0078】



[式中の e は 1 以上の整数であり、f は 2 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

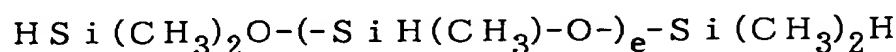
【0079】



[式中の e は 1 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

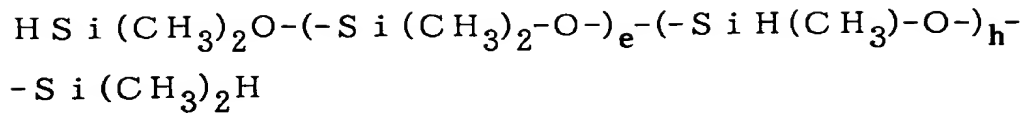
【0080】



[式中の e は 1 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

【0081】



〔式中の e および h は、それぞれ 1 以上の整数である。〕

このような化合物は、公知の方法により製造することができ、たとえばオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび／またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは 1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、 $-10^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0082】

SiH 基含有化合物 (B) は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、0.1~100 重量部、好ましくは 0.1~75 重量部、より好ましくは 0.1~50 重量部、さらに好ましくは 0.2~30 重量部、さらにより好ましくは 0.2~20 重量部、特に好ましくは 0.5~10 重量部、最も好ましくは 0.5~5 重量部の割合で用いられる。上記範囲内の割合で SiH 基含有化合物 (B) を用いると、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100 重量部を超える割合で SiH 基含有化合物 (B) を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0083】

また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の架橋に関与する脂肪族不飽和基に対する SiH 基の割合 (SiH 基/脂肪族不飽和基) は、0.2~20、さらには 0.5~10、特に 0.7~5 であることが好ましい。

【0084】

触媒 (C)

本発明で任意成分として用いられる触媒 (C) は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 成分の

アルケニル基と、SiH基含有化合物(B)のSiH基との付加反応(アルケンのヒドロシリル化反応)を促進するものであれば特に制限はなく、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒(周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物等の8族金属系触媒)を挙げることができ、中でも、白金系触媒が好ましい。

【0085】

白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、たとえば米国特許第2,970,150号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第2,823,218号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第3,159,601号公報明細書および米国特許第159,662号明細書に記載の白金と炭化水素との錯化合物、米国特許第3,516,946号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第3,775,452号明細書および米国特許第3,814,780号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物などが挙げられる。より具体的には、白金の単体(白金黒)、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、あるいはアルミナ、シリカ等の担体に白金の担体を担持させたものなどが挙げられる。

【0086】

上記パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、上記ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなる。

【0087】

触媒(C)はエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、0.1~100,000重量ppm、好ましくは0.1~10,000重量ppm、さらに好ましくは1~5,000重量ppmの割合で用いられる。

【0088】

上記範囲内の割合で触媒(C)を用いると、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れる架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100,000重量ppmを超える割合で触媒(C)を用いると、コスト的に不利になる

ので好ましくない。

【0089】

なお、本発明においては、上記触媒（C）を含まないゴム組成物の未架橋ゴム成形体に、光、 γ 線、電子線等を照射して架橋ゴム成形体を得ることもできる。

反応抑制剤（D）

本発明で触媒（C）とともに任意成分として用いられる反応抑制剤（D）としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール（たとえばエチニルシクロヘキサノール等）、アクリロニトリル、アミド化合物（たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミド等）、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。

【0090】

反応抑制剤（D）は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、0～50重量部、通常0.0001～50重量部、好ましくは0.0001～30重量部、より好ましくは0.0001～20重量部、さらに好ましくは0.0001～10重量部、特に好ましくは0.0001～5重量部の割合で用いられる。

【0091】

50重量部以下の割合で反応抑制剤（D）を用いると、架橋スピードが速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れたゴム組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤（D）を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

【0092】

その他の成分

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることができるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0093】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物中に、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0094】

上記ゴム補強剤は、架橋ゴムの引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

【0095】

シリカの具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積（BED法）は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0096】

これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0097】

上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

これらの無機充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

【0098】

上記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。

具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；

コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；

ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；

トール油；

サブ；

蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；

リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；

石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質を挙げることができる。中でも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0099】

これらの軟化剤の配合量は、架橋物の用途により適宜選択される。

上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。

【0100】

本発明で用いられるアミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。

ジフェニルアミン類としては、具体的には、p-（p-トルエン・スルホニルアミド）-ジフェニルアミン、4,4'-（ α,α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p, p'-ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0101】

フェニレンジアミン類としては、具体的には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、n-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0102】

これらの中でも、特に4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。

これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0103】

本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には

- (1) 1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、
- (2) 4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、
- (3) 2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、
- (4) 7-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、
- (5) テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、
- (6) ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (7) トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

- (8) 1,6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (9) 2,4-ビス (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ) -1,3,5-トリアジン、
- (10) トリス- (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート、
- (11) 2,2-チオ-ジエチレンビス [3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (12) N,N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ) -ヒドロシンナアミド、
- (13) 2,4-ビス [(オクチルチオ)メチル] -o-クレゾール、
- (14) 3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、
- (15) テトラキス [メチレン (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメイト)] メタン、
- (16) オクタデシル-3- (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸エステル、
- (17) 3,9-ビス [2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ} -1,1-ジメチルエチル] -2,4-8,10-テトラオキサスピロ [5,5] ウンデカン

などを挙げることができる。中でも、特に (5)、(17) のフェノール化合物が好ましい。

【0104】

本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。

具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；

ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス- (β -ラウリル-チオプロピオネート)等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げることができる。これらの中でも、特に2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス- (β -ラウリル-チオプロピオネート)が好ましい。

【0105】

上記の加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

【0106】

このような加工助剤は、通常、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0107】

本発明においては、上述した触媒 (C) の他に有機過酸化物を使用して、付加架橋とラジカル架橋の両方を行なってもよい。有機過酸化物は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対し、0.1~10重量部程度の割合で用いられる。有機過酸化物としては、ゴムの架橋の際に通常使用されている従来公知の有機過酸化物を使用することができる。

【0108】

また、有機過酸化物を使用するときは、架橋助剤を併用することが好ましい。

架橋助剤としては、具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレー

ト系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような架橋助剤は、使用する有機過酸化物 1 モルに対して 0.5～2 モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

【0109】

上記の発泡剤としては、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；

N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物；

アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；

ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物；

カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジド等のアジド化合物などが挙げられる。

【0110】

これらの発泡剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、0.5～30重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。上記のような割合で発泡剤を用いると、比重0.03～0.8 g/cm³の発泡体を製造することができるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0111】

また、必要に応じて、発泡剤と併用して、発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの作用をする。

このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0112】

これらの発泡助剤は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

【0113】

また、本発明に係る架橋可能なゴム組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

このような他のゴムとしては、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)などのイソプレン系ゴム、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

【0114】

さらに従来公知のエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体(EPR)、前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)以外のエチレン・ α -オレフィン・ポリエン共重合体(たとえばEPDMなど)を用いることができる。

【0115】

ゴム組成物およびその用途

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジまたは他の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；土木建築用止水シート；家庭用ゴム製品などの製造の際に好適に用いられる。

【0116】

上記自動車用ウェザーストリップとしては、たとえばドアウェザーストリップ、トランクウェザーストリップ、ラゲージウェザーストリップ、ルーフサイドレ

ールウェザーストリップ、スライドドアウェザーストリップ、ベンチレータウェザーストリップ、スライディングループパネルウェザーストリップ、フロントウインドウェザーストリップ、リヤウインドウェザーストリップ、クォーターウインドウェザーストリップ、ロックピラーウェザーストリップ、ドアガラスアウナーウェザーストリップ、ドアガラスインナーウェザーストリップ、ダムウインドシールド、クラスランチャネル、ドアミラー用ブラケット、シールヘッドランプ、シールカウルトップなどが挙げられる。

【0117】

上記自動車用ホースとしては、たとえばブレーキホース、ラジエターホース、ヒーターホース、エアークリーナーホースなどが挙げられる。

上記自動車用防振ゴムとしては、たとえばエンジンマウント、液封エンジンマウント、ダンパーブーリ、チェーンダンパー、キャブレターマウント、トーションナルダンパー、ストラットマウント、ラバーブッシュ、バンパゴム、ヘルパーゴム、スプリングシート、ショックアブソーバー、空気ばね、ボディマウント、バンパガード、マフラーサポート、ゴムカップリング、センターベアリングサポート、クラッチ用ゴム、デフマウント、サスペンションブッシュ、すべりブッシュ、クッションストラットバー、ストッパ、ハンドルダンパー、ラジエターサポーター、マフラーハンガーなどが挙げられる。

【0118】

上記鉄道用防振ゴムとしては、たとえばスラブマット、バラスマット、軌道マットなどが挙げられる。

上記産業機械用防振ゴムとしては、たとえばエキスパンションジョイント、フレキシブルジョイント、ブッシュ、マウントなどが挙げられる。

【0119】

上記伝動ベルトとしては、たとえばVベルト、平ベルト、歯付きベルトなどが挙げられる。

上記搬送用ベルトとしては、たとえば軽搬送用ベルト、円筒形ベルト、ラフトップベルト、フランジ付き搬送用ベルト、U型ガイド付き搬送用ベルト、Vガイド付き搬送用ベルトなどが挙げられる。

【0120】

上記自動車用カップ・シール材としては、たとえばマスタシリンダーピストンカップ、ホイールシリンダーピストンカップ、等速ジョイントブーツ、ピンブーツ、カストカバー、ピストンシール、パッキン、Ｏリング、ダイヤフラムなどが挙げられる。

【0121】

上記産業機械用シール材としては、たとえばコンデンサーパッキン、Ｏリング、パッキンなどが挙げられる。

上記自動車用ウェザーストリップスポンジとしては、たとえばドアウェザーストリップスポンジ、ボンネットウェザーストリップスポンジ、トランクルームウェザーストリップスポンジ、サンルーフウェザーストリップスポンジ、ベンチレーターウェザーストリップスポンジ、コーナースポンジなどが挙げられる。

【0122】

上記建築用シールスポンジとしては、たとえばガスケット、エアータイト、目地材、戸当たり部のシールスポンジなどが挙げられる。

上記他の発泡体としては、たとえばホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、シンシュレーションパイプなどが挙げられる。

【0123】

上記OA機器用ロールとしては、たとえば帯電ロール、転写ロール、現像ロール、給紙ロールなどが挙げられる。

上記工業用ロールとしては、たとえば製鉄用ロール、製紙用ロール、印刷用電線ロールなどが挙げられる。

【0124】

上記家庭用ゴム製品としては、たとえば雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラケット、ゴルフボールなどが挙げられる。

上記土木建築用止水シートのうち建築用止水シートとしては、ルーフィングシートなどが挙げられ、また、土木用止水シートとしては、貯水池用止水シート、ゴム処理場用止水シートなどが挙げられる。

【0125】

また、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、常温での架橋が可能であり、また、反応射出成形（RIM）用に好適に用いられる。さらに、熱可塑性エラストマーの製造の際に用いることができるし、熱可塑性樹脂やエンジニアリングプラスチックの改質にも用いることができる。

【0126】

本発明に係る自動車用ウェザーストリップ、ホース（自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース）、防振ゴム（自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム）、ベルト（伝動ベルト、搬送用ベルト）、シール材（自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材）、発泡体（自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジおよび他の発泡体）、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シートおよび家庭用ゴム製品は、前述した、本発明に係る架橋可能なゴム組成物からなる。

【0127】

ゴム組成物およびその架橋ゴム成形体の調製

上述したように、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることもできるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

【0128】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物から架橋物を製造するには、通常一般のゴムを加硫（架橋）するときと同様に、未架橋の配合ゴムを一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後に架橋を行えばよい。

【0129】

架橋方法としては、架橋剤（SiH基含有化合物（B））を使用して加熱する方法、または光、 γ 線、電子線照射による方法のどちらを採用してもよい。

まず、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、たとえば次のような方法で調製される。

【0130】

すなわち、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、バンバリーミキサー、ニー

ダー、インターミックスのようなインターナルミキサー（密閉式混合機）類により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、および必要に応じてゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤を好ましくは80～170℃の温度で3～10分間混練した後、オープンロールのようなロール類、あるいはニーダーを使用して、SiH基含有化合物（B）、必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）、発泡剤、発泡助剤を追加混合し、ロール温度4好ましくは80℃以下で1～30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。

【0131】

本発明においては、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）とゴム補強剤、無機充填剤等とは高温で混練りすることができるが、SiH基含有化合物（B）と触媒（C）とは同時に高温で混練りすると、架橋（スコーチ）してしまうことがあるため、SiH基含有化合物（B）と触媒（C）とを同時に添加する場合は、80℃以下で混練りすることが好ましい。SiH基含有化合物（B）と触媒（C）のうち、一方の成分を添加する場合は80℃を超える高温でも混練りすることができる。なお、混練りによる発熱に対して、冷却水を使用することも場合によっては好ましい。

【0132】

また、インターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、SiH基含有化合物（B）、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などとともに、老化防止剤、着色剤、分散剤、難燃剤、発泡剤などを同時に混練してもよい。

【0133】

上記のようにして調製された、本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機などを用いる種々の成形法より、意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成型物を加硫槽内に導入し、架橋することができる。120～270℃の温度で1～30分間加熱するか、あるいは前記した方法により光、 γ 線、電子線を照射することにより架橋物が得られる。この架橋の段階は金型を用いてもよいし

、また金型を用いないで架橋を実施してもよい。金型を用いない場合は成形、架橋の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては、熱空気、ガラスビーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

【0134】

【発明の効果】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能であり、しかも、耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、接着性、劣化後の耐油性および耐摩耗性などの特性に優れる架橋ゴム成形体（発泡体も含む）を提供することができる。

【0135】

本発明に係る架橋可能なゴム組成物から得られる架橋ゴム成形体は、上記のような効果を有するので、自動車用ウェザーストリップ；自動車用ホース、送水用ホース、ガス用ホース等のホース；自動車用防振ゴム、鉄道用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム等の防振ゴム；伝動ベルト、搬送用ベルト等のベルト；自動車用カップ・シール材、産業機械用シール材等のシール材；自動車用ウェザーストリップスポンジ、建築用シールスポンジ、その他ホース保護用スポンジ、クッション用スポンジ、断熱スポンジ、シンシユレーションパイプ等の発泡体；被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品；OA機器用ロール、工業用ロール；建築用止水シート、土木用止水シート；雨具、輪ゴム、靴、ゴム手袋、ラッテクス、ゴルフボール等の家庭用品；プラスチック改質用、熱可塑性エラストマー用、水架橋ゴム用、熱可塑性樹脂改質剤、エンジニアリングプラスチック改質用などの用途に広く用いられる。

【0136】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。

【0137】

なお、実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度〔 η

]、分子量分布 (M_w/M_n)、 r_2/r_1 、有効網目鎖密度 (ν)、 r_2/r_1 と有効網目鎖密度 (架橋密度の指標) との関係、分岐指数は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 [η]

共重合体ゴムの極限粘度 [η] は、135°Cデカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わした。GPCには、カラムに東ソー (株) 製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

(5) r_2/r_1

共重合体ゴムの100°Cでのメルトフローカーブを求め、ずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 r_1 とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 r_2 との比 (r_2/r_1) を求めた。

【0138】

$$L/D = 60 \text{ mm} / 3 \text{ mm}$$

(6) 有効網目鎖密度 (ν)

JIS K 6258 (1993年) に従い、トルエンに37°C×72時間浸漬させ、Flory-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

【0139】

【数 1】

$$\nu \text{ (個/cm}^3\text{)} = \frac{v_R + \ln(1 - v_R) + \mu v_R^2}{-V_0(v_R^{1/2} - v_R/2)}$$

【0140】

v_R : 膨潤した架橋ゴム中における膨潤した純ゴムの容積（純ゴム容積+吸収した溶剤の容積）に対する純ゴムの容積分率

μ : ゴム-溶剤間の相互作用定数 = 0.49

V_0 : 溶剤の分子容

ν (個/cm³) : 有効網目鎖濃度。純ゴム 1 cm³ 中の有効網目鎖の数。

【0141】

サンプルの作製：共重合体ゴム 100 g に対し、ジクミルパーオキサイド 0.

01 モルを添加し、混練温度 50℃ で 8 インチロールオープン

ンロールを用いて、日本ゴム協会標準規格 (S R I S) に記

載の方法により混練を行ない、得られた混練物を 170℃ で

10 分間プレス架橋してサンプルを作製した。

(7) r_2/r_1 と有効網目鎖密度（架橋密度の指標）との関係

$\text{Log} (r_2/r_1) / \nu$ を計算により求めた。

(8) 分岐指数

長鎖分岐を有しない E P R (分子量の異なる 4 サンプル) について動的粘弾性試験機を用いて複素粘性率 η^* の周波数分散を測定した。

【0142】

0.01 rad/sec と 8 rad/sec のときの複素粘性率 η^* を求め、複素粘性率 η_{1L}^* (0.01 rad/sec) を縦軸に、複素粘性率 η_{2L}^* (8 rad/sec) を横軸にプロットし、基準ラインを作成し、そのラインの延長線上にある $\eta_{2L}^* = 1 \times 10^3 / \text{Pa} \cdot \text{s}$ のときの η_{1L0}^* を測定した。

【0143】

次に、対象サンプルについても同様に、0.01 rad/sec と 8 rad/sec

sec のときの複素粘性率 η^* を求め、複素粘性率 η_{1B}^* (0.01 rad/sec) を縦軸に、複素粘性率 η_{2B}^* (8 rad/sec) を横軸にプロットする。このプロットは基準ラインよりも大きな値となり、長鎖分岐が多いほど基準ラインよりも大きく離れていく。

【0144】

次に、このプロットの上を通るように基準ラインを平行移動させ、複素粘性率 $\eta_2^* = 1 \times 10^3 / \text{Pa} \cdot \text{s}$ との交点 η_{1B0}^* を測定した。

上記のようにして測定した η_{1L0}^* および η_{1B0}^* の値を下式に適用し、分岐指数を算出した。

【0145】

$$\text{分岐指数} = (\log \eta_{1L0}^* - \log \eta_{1B0}^*) \times 10$$

上記測定条件は、次の通りである。

・基準サンプル：4種類のEPR

三井化学(株)製、タフマーP-0280、P-0480、P-0680、
P-0880(商品名)

・動的粘弾性試験機(RDS)：Rheometrics社

・サンプル：2mmシートを直径25mmの円状に打ち抜いて使用。

・温度：190°C

・歪み率：1%

・周波数依存：0.001~500 rad/sec

【0146】

【製造例1】

[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の製造]

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンと5-エチリデン-2-ノルボルネンの四元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを3.0kg、プロピレンを8.5kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを370g、5-エチリデン-2-ノルボ

ルネンを 470 g の速度で、また水素を 50 N リットル、触媒として VOCl_3 を 90 ミリモル、 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ を 420 ミリモル、 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を 120 ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0147】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) が均一な溶液状態で得られた。

【0148】

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0149】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の物性を表 1 に示す。

【0150】

【製造例 2~4】

製造例 1 において、重合条件を表 1 の通りに変えることにより、異なる性状のエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-2)、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム (A-3)、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (A-4) を得た。得られた共重合体ゴム (A-2)、(A-3)、(A-4) の物性を表 1 に示す。

【0151】

【表 1】

表 1

共重合体 ゴム	触媒	Al/V Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	Al(Et) ₂ Cl/ Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	重合温度 (°C)	重合圧力 (kgf/cm ²)	触媒 フィード (mmol/h)	ジエン	ジエン フィード (g/h)	α -オレフィン
A-1	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	7/2	40	7.3	90	VNB ENB	370 470	7 ^o オピレン
A-2	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	5/1	45	6.5	65	ENB	350	7 ^o オピレン
A-3	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	7/2	45	6.3	75	DCPD	480	7 ^o オピレン
A-4	VOC1 ₃ -Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) _{1.5} Cl _{1.5}	6	7/2	40	7.2	90	VNB	550	7 ^o オピレン

共重合体 ゴム	エチレン/ α -オレフィン フィード (kg/h)	H ₂ (NL/h)	収量 (kg/h)	エチレン含量 (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	IV (g/100g)	γ_2/γ_1	有効網目鎖密度 ν ($\times 10^{19}$ 個/cm ³)	Log(γ_2/γ_1) / ν	Mw/Mn	分枝指数
A-1	3.0/8.5	50	4.5	70	1.0	13(VNB) 21(ENB)				45	11.0
A-2	3.2/9.5	7	4.8	66	1.98	13				5.1	3.5
A-3	3.2/9.3	12	4.5	66	1.85	12				9.5	8.4
A-4	2.8/11.5	40	4.1	50	1.1	15				40	11.5

(註1) VNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン, ENB: 5-エチルデン-2-ノルボルネン, DCPD: ジシクロペンタジエン

(註2) Et: エトキシ基

(註3) IV: ヨウ素価

【0152】

【実施例 1】

まず、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 100 重量部と、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカアエロジル 200 [商品名、日本アエロジル (株) 製] 30 重量部を 8 インチロール (前ロールの表面温度 30°C 、後ロールの表面温度 30°C 、前ロールの回転数 16 rpm 、後ロールの回転数 18 rpm) で 10 分間混練し、配合ゴムコンパウンド (1) を作製した。

【0153】

次いで、この配合ゴムコンパウンド (1) に、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})_3$ で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン 1.5 重量部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.06 重量部を加え、10 分間混練したのちに、塩化白金酸濃度 2 重量%のイソプロピルアルコール溶液 0.1 重量部を加え、8 インチロール (前ロールの表面温度 40°C 、後ロールの表面温度 30°C 、前ロールの回転数 16 rpm 、後ロールの回転数 18 rpm) にて添加、混合し、得られたゴムコンパウンド (2) から、 140°C で 10 分間圧縮成形を行なって厚さ 2 mm のシートを成形した。

【0154】

また、上記熱硬化前の架橋剤入りゴムコンパウンド (2) から 8 インチロール (前ロールの表面温度 40°C 、後ロールの表面温度 30°C 、前ロールの回転数 16 rpm 、後ロールの回転数 18 rpm) にて 2 mm 厚のシートを成形した後、50 トンプレス成形機を用いて 40°C で 6 分間加圧し、厚み 2 mm の未架橋シートを調製した、この未架橋シートを 200°C 雰囲気の HAV (ホットエアー加硫槽) に 5 分間放置し、無圧で架橋シートを作製した。

【0155】

得られた架橋シートについて引張試験、耐熱老化性試験、耐傷付き性試験、圧縮永久歪み試験および接着性試験を下記の方法に従って行なった。

(1) 引張試験

JIS K6251 に従って、測定温度 23°C 、引張速度 500 mm/分 の条

件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の強度 T_B と伸び E_B を測定した。

(2) 耐熱老化性試験

JIS K6257に従って、耐熱老化性試験を行なった。すなわち、架橋シートを150℃のオーブン中に72時間入れて老化させた後、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率 $A_R(T_B)$ と、伸び保持率 $A_R(E_B)$ を算出した。

(3) 耐傷付き性試験

HAV（ホットエアー加硫槽）より取り出した直後の架橋シート表面をHBの鉛筆でひっかき、その傷つき状態を肉眼で観察し、耐傷付き性の評価を4段階で行なった。

<耐傷付き性の4段階評価>

- A：表面に傷が全く付かないもの
- B：表面にわずかに傷が付くもの
- C：傷が付くもの
- D：傷が著しく激しいもの

(4) 圧縮永久歪み試験

JIS K6250に従い、作製した架橋シートを積層し、JIS K6262に準拠して圧縮永久歪み試験を行なった。この試験条件は150℃×22hrsである。

(5) 接着性試験

$$\text{接着性 (\%)} = (\text{接着強度} / \text{母材強度}) \times 100$$

・接着強度の測定

三井EPT 4045 [商品名；三井化学（株）製] を100重量部、シリカアエロジル200 [日本アエロジル（株）製] を30重量部、イオウを1.5重量部、加硫促進剤サンセラーM [商品名；三新化学工業（株）製] 1重量部、加硫促進剤サンセラーTT（三新化学工業（株）製）1重量部を8インチロール（前ロールの表面温度50℃、後ロールの表面温度50℃、前ロールの回転数16



r p m、後ロールの回転数 18 r p m) にて添加、混合し、得られたゴムコンパウンドから 170℃で 10 分間圧縮成形を行なって厚さ 2 mm のシートを成形した。この加硫シートを J I S K 6 2 5 0 に従って、打ち抜き刃を使用し J I S ダンベル状 3 号形に打ち抜いた。

【0156】

次いで、このダンベル状試験片（長さ 100 mm）を長さ方向の半分（50 mm）に切断し、接着試験サンプル（A）とした。

次いで、上記のようにして得られたゴムコンパウンド（2）から、J I S 3 号ダンベルの体積の 60% に相当する量を秤量し、接着試験サンプル（B）とする。

【0157】

次いで、J I S 3 号ダンベル形状（厚さ 2 mm）の金型の左右対称に接着試験サンプル（A）（加硫シート）と接着試験サンプル（B）（未架橋ゴム）を入れ、100 トンプレス機を用いて、140℃で 10 分間架橋し、ダンベル状 3 号形の接着性試験サンプル（C）を得た。

【0158】

このサンプル（C）を J I S K 6 2 5 1 に従って引張強度を求め、これを接着強度とした。

・母材強度の測定

上記のようにして得られたゴムコンパウンド（2）を 100 トンプレス機を用いて 140℃で 10 分間架橋し、厚さ 2 mm の架橋ゴムシートを得た。

【0159】

次いで、このサンプル（C）を J I S K 6 2 5 1 に従って引張強度を求め、これを母材強度とした。

（6）劣化後の耐油性

劣化後の耐油性（%）＝老化後の質量変化率／老化前の質量変化率

先ほど得られたゴムコンパウンド（2）を 100 トンプレス機を用いて 140℃で 10 分間架橋し、厚さ 2 mm の架橋ゴムシート（i）を得た。

【0160】

次いで、J I S K 6 2 5 8に従い、試験用潤滑油N o 2油を用いて70℃で72時間浸漬した。浸漬後の質量 W_1 、および浸漬前の質量 W_0 を測定し、老化前の質量変化率を求めた。

【0161】

老化前の質量変化率(%) = $W_1 / W_0 \times 100$

次いで、架橋ゴムシート(i)をJ I S K 6 2 5 7に従い、150℃×72時間の老化試験を行ない、架橋ゴムシート(ii)を得た。

【0162】

この架橋ゴムシート(ii)を用いて、前記同様に浸漬試験を行ない、老化後の質量変化率を求めた。

これらの結果を表2に示す。

【0163】

【比較例1】

実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0164】

【比較例2】

実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム(A-3)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0165】

【比較例3】

実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の

代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-4) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

【0166】

【表 2】

表 2

	実施例	比較例		
	1	1	2	3
組成物 [重量部]				
共重合体ゴム (A-1)	100			
共重合体ゴム (A-2)		100		
共重合体ゴム (A-3)			100	
共重合体ゴム (A-4)				100
S i H 基含有化合物 * 1	1.5	1.5	1.5	1.5
塩化白金酸 2 重量% の I P A 溶液	0.1	0.1	0.1	0.1
エチニルシクロヘキサノール	0.06	0.06	0.06	0.06
シリカアエロジル 200	30	30	30	30
プレス成形架橋ゴムの特性				
接着性 [%]	72	75	67	54
劣化後の耐油性 [%]	30	架橋 不十分	架橋 不十分	55
熱風架橋 (H A V) ゴムの特性				
硬さ (デュロメーター A)	72			71
引張強さ T _B [M P a]	10.3			10.3
伸び E _B [%]	170			180
耐傷付き性	A	D	D	A
耐熱老化性				
A _R (T _B) [%]	120	—	—	112
A _R (E _B) [%]	50	—	—	62
圧縮永久歪み [%]	20	100	100	23

* 1 : $C_6H_5-Si(OSi(CH_3)_2H)_3$ で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

【書類名】 要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明の架橋可能なゴム組成物は、非共役ポリエンが特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位と他の特定の非共役ポリエン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物および必要に応じ触媒、反応抑制剤等を含む。本発明の自動車用ウェザーストリップ、ホース、防振ゴム、ベルト、シール材、発泡体、被覆電線、電線ジョイント、電気絶縁部品、半導電ゴム部品、OA機器用ロール、工業用ロール、土木建築用止水シート、家庭用ゴム製品は上記組成物からなる。

【効果】上記組成物は、架橋速度が速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れ、HAV、UHFなどの熱空気架橋が可能で、しかも耐圧縮永久歪み性、強度特性、耐熱性、耐候性、接着性、劣化後の耐油性および耐摩耗性等の特性に優れる架橋ゴム成形体（発泡体も含む）を提供することができる。

【選択図】なし

特平 11-209077

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)